

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227743

(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L 27/06
C08K 5/10
C08K 5/103
C08K 5/43
H01B 1/20

(21)Application number : 08-036366

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1996

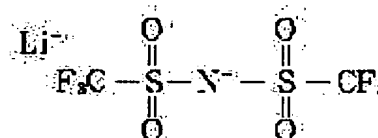
(72)Inventor : WATANABE MASAYOSHI
HATASAWA TAKENOBU

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent and highly conductive resin composition comprising vinyl chloride resin, a plasticizer and a lithium salt, low in the possibility of affections to work environments, etc., and useful for electromagnetic wave noise shields, etc.

SOLUTION: This transparent conductive resin composition comprises (A) vinyl chloride resin suitably having a polymerization degree of ≥ 100 , (B) a plasticizer, suitably at least either one of a phthalate ester, an aliphatic dicarboxylic acid ester and a glycidyl ester, and (C) a lithium salt, preferably a compound of the formula [bis(trifluoromethane sulfonyl) imide lithium]. The weight ratio of the component B to the component C is preferably 9:1 to 2:8, and the weight ratio of the component A to (the component B + the component C) is preferably 1:5 to 9:1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[JP,09-227743,A]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

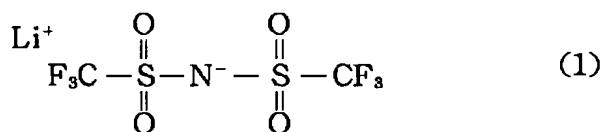
[Claim(s)]

[Claim 1] A transparent conductive resin constituent characterized by containing vinyl chloride resin (A), a plasticizer (B), and lithium salt (C).

[Claim 2] A transparent conductive resin constituent according to claim 1 which polymerization degree of vinyl chloride resin (A) is 100 or more, and is at least one sort chosen from a group which a plasticizer (B) becomes from phthalic ester, aliphatic series dibasic acid ester, and glycol ester.

[Claim 3] A transparent conductive resin constituent according to claim 1 or 2 which is a compound in which lithium salt (C) is shown by bottom formula (1).

[Formula 1]



[Claim 4] A transparent conductive resin constituent given in claim 1 vinyl chloride resin (A), a plasticizer (B), and whose weight ratio [A: (B+C)] with the total quantity of lithium salt (C) weight ratios (B:C) of a plasticizer (B) and lithium salt (C) are 9:1-2:3, and are 1:5-9:1 thru/or any 1 term of 3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About a transparent conductive resin

constituent, in more detail, this invention is used for an electromagnetic wave noise shield, a radioactive electrical-and-electric-equipment noise shield, conductive paste, the polyelectrolyte for cells, electric conduction gel, an antistatic sheet, etc., and relates to a transparent conductive resin constituent. Especially the transparent conductive resin constituent of this invention is suitable for the use of the curtain of the clean booth of which the transparency electric conduction film which needs transparency, and visibility are required etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, since a vinyl-chloride-resin film and a sheet tend to be charged, for example, when it is used as a curtain of a clean room etc., it is charged and dust and dust tend to adhere. Moreover, when IC product was packed with a vinyl-chloride-resin film or a sheet, there was a problem of IC being destroyed by electrification. Giving antistatic nature is proposed by applying conventionally the conductive paint which contains conductive materials, such as carbon black, in the plasticization vinyl-chloride-resin film which blended the non-plastic vinyl-chloride-resin film or the low-molecular plasticizer 10% of the weight or more (JP,54-29378,A, JP,54-47763,A). However, since a non-plastic vinyl-chloride-resin film is hard, a use is limited, for example, it cannot be used for the curtain of a clean room. Moreover, since the plasticization vinyl-chloride-resin film has blended the low-molecular plasticizer so much, it cannot acquire sufficient antistatic effect. Then, if the conductive paint which contains a conductive material so much is applied in order to acquire sufficient antistatic effect, the transparency of a film is spoiled and it cannot consider as a desired coloured film, either.

[0003] In order to conquer such a defect, the antistatic film or sheet which carried out the laminating of the antistatic coating layer of the soft-polyvinylchloride-resin film which blended the plasticizer, or a sheet which becomes the whole surface from the conductive powder 70 of the resin binder 100 weight section, white, or off-white - the 350 weight sections at least is proposed by JP,60-179246,A. The example which used conductive tin oxide powder with a particle size of 0.2 micrometers or less etc. is shown in the example of this official report as conductive powder. However, by invention of a publication, the metallic-oxide impalpable powder which uses ** tin oxide as a principal component is used for this official report. Therefore, if distributed mixing of the tin oxide impalpable powder of the amount which can secure a very expensive thing and the engine performance of which ** description was done is carried out at a resin binder, since transparency will be spoiled remarkably, Although it is considering as the complex of an antistatic coating which coated the thin layer very

much to the surface of a transparent base material in order to obtain the conductor which has that a base material transparent as a component cannot be formed, and ** transparency only in itself Although it is necessary to fully distribute in order to acquire the conductivity of that conductivity is not acquired about the thickness direction, and ** request since the conductive layer is formed only in the surface section When there being a possibility of polluting the perimeter with metallic-oxide impalpable powder, at the time of distribution, therefore the damage to the body accompanying fine-particles suction, etc. were taken into consideration, there were problems -- in the handling and routing, a great effort and costs will be spent on equipment.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the vinyl-chloride-resin constituent which has transparence and high conductivity, after also taking activity safety into consideration. this invention persons found out that said purpose could be attained with the resin constituent containing vinyl chloride resin, a plasticizer, and lithium salt, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to conquer the trouble of said conventional technology. The conductive resin constituent of this invention shows high transparency and conductivity, and, moreover, its possibility of the bad influence to work environment etc. is low. Moreover, the conductive resin constituent of this invention can be easily fabricated to the structure of a request of a film and others. This invention comes to be completed based on these knowledge.

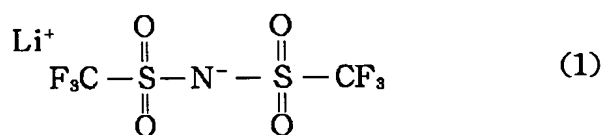
[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, a transparent conductive resin constituent characterized by containing vinyl chloride resin (A), a plasticizer (B), and lithium salt (C) is offered. Moreover, according to this invention, the following desirable embodiment is offered.

1. Aforementioned transparent conductive resin constituent which polymerization degree of vinyl chloride resin (A) is 100 or more, and is at least one sort chosen from group which plasticizer (B) becomes from phthalic ester, aliphatic series dibasic acid ester, and glycol ester.
2. Aforementioned transparent conductive resin constituent which is compound in which lithium salt (C) is shown by bottom formula (1).

[0006]

[Formula 2]



3. Aforementioned transparent conductive resin constituent vinyl chloride resin (A), plasticizer (B), and whose weight ratio [A: (B+C)] with the total quantity of lithium salt (C) weight ratios (B:C) of plasticizer (B) and lithium salt (C) are 9:1-2:3, and are 1:5-9:1.

[0007]

[Embodiment of the Invention]

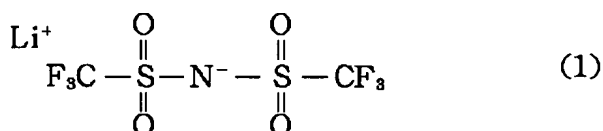
As vinyl chloride resin used by vinyl-chloride-resin this invention, the homopolymer or copolymer currently generally used as vinyl chloride system resin can be mentioned. As a copolymer, the copolymer of vinyl acetate, ethylene, a propylene, acrylic ester (meta), a maleate, vinyl ether, ethylene glycol, etc. and a vinyl chloride monomer is mentioned, for example. When a conductive resin constituent is fabricated to the various structures and reinforcement is maintained, as for vinyl chloride resin, it is desirable that polymerization degree is 100 or more. For example, when the flexibility as a film is required, as for the polymerization degree of the vinyl chloride resin to be used, 100 or more and 100,000 or less are desirable. Although based also on a use, if polymerization degree exceeds 100,000, when it considers as a film, flexibility runs short. When using a conductive resin constituent for uses which do not require reinforcement, such as especially a constituent for paint films, the polymerization degree of vinyl chloride resin may be less than 100.

[0008] As a plasticizer used by plasticizer this invention, what is generally used widely in the field of vinyl chloride resin can be used. As an example, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, dibenzyl phthalate, Phthalic ester, such as butyl benzyl phthalate, di-isodecyl phthalate, and didodecyl phthalate; Dioctyl adipate, Aliphatic series dibasic acid esters, such as adipic-acid di-n-butyl; Pentaerythritol ester, Diethylene glycol dibenzoate, JI (ethylene glycol monoethyl ether) phthalate, Glycol ester; phosphoric ester; epoxidized oil; citric-acid ESHITERU, such as JI (ethylene glycol monobutyl ether) phthalate and JI (ethylene glycol mono-pentyl ether) phthalate; a polyester plasticizer etc. can be mentioned. Also in these plasticizers, when compatibility with a CHIRIUMU salt is taken into consideration, phthalic ester, aliphatic series dibasic acid esters, and glycol ester are desirable. The plasticizer which has carboxyl groups, such as phthalic ester, is especially desirable in order to show a lithium ion and good compatibility.

[0009] In lithium salt this invention, if it is lithium salt which shows whenever [high ionic dissociation], all can be used. As such lithium salt, a lithium chloride, a lithium bromide, a lithium iodide, a chloric-acid lithium, lithium perchlorate, a bromic-acid lithium, an iodic-acid lithium, a lithium nitrate, a tetrafluoro way acid lithium, an acetic-acid lithium, a screw (trifluoromethane sulfonyl) imide lithium, etc. are mentioned, for example. The bearers of a charge increase in number, so that whenever [ionic dissociation / of lithium salt] is high, and good conductivity can be acquired. Also in these lithium salt, the screw (trifluoromethane sulfonyl) imide lithium shown by the formula (1) is desirable.

[0010]

[Formula 3]



[0011] As for the blending ratio of coal of conductive resin constituent vinyl chloride resin (A), a plasticizer (B), and lithium salt (C), it is desirable to choose so that it may become the following weight ratios. As for the weight ratio (B:C) of a plasticizer (B) and lithium salt (C), being referred to as 9:1-2:3 is desirable. Moreover, as for vinyl chloride resin (A), a plasticizer (B), and the weight ratio [A: (B+C)] with the total quantity of lithium salt (C), being referred to as 1:5-9:1 is desirable. The weight ratio (B:C) of a plasticizer (B) and lithium salt (C) is a factor which determines a conductive degree, and even if it uses lithium salt by the ratio exceeding this weight ratio, the conductive grant effect is saturated. It becomes difficult to acquire sufficient conductivity as the ratio of lithium salt is under this weight ratio. B: adjusting the weight ratio of C within the limits of 9:1-2:3 -- conductivity -- desirable -- $1.0 \times 10^{-8} \text{ohm}^{-1} \text{ and cm}^{-1}$ the good conductivity $1.0 \times 10^{-5} \text{ohm}^{-1}$ and beyond cm^{-1} can be acquired more preferably one or more.

[0012] Vinyl chloride resin (A), a plasticizer (B), and the weight ratio [A: (B+C)] with the total quantity of lithium salt (C) are factors which mainly determine the balance of the mechanical property at the time of making a conductive resin constituent into the structure, and conductivity. It becomes difficult to maintain mechanical strength as the structures, such as a film, as the ratio of vinyl chloride resin is under this weight ratio. However, when applying a conductive resin constituent to other base materials and using it as a paint film, the ratio of vinyl chloride resin can be lowered not to this limitation but to about $A:(B+C) = 1:10$. On the other hand, if the ratio of vinyl chloride

resin exceeds said weight ratio, it will become difficult to acquire good conductivity.

[0013] The conductive resin constituent of this invention can be obtained by mixing each component with a conventional method and carrying out melting kneading. What is necessary is just to fabricate the rest with the usual means that what is necessary is just to use the plasticizer which dissolved lithium salt instead of using a plasticizer, in case vinyl chloride resin is kneaded in using the conductive resin constituent of this invention for a shaping use. Moreover, what is necessary is to create vinyl chloride resin, a plasticizer, and the solution of lithium salt, to apply this to a desired gestalt and just to dry for a spreading use, using the solvent which does not destroy the base material used as a base material. Various additives, such as a pigment, a color, a stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent, can be blended with the conductive resin constituent of this invention if needed. The conductive resin constituent of this invention shows conductivity with the possibility of the bad influence to work environment etc. high low moreover as compared with the case where conductive metallic-oxide powder is used. Furthermore, the structure obtained from this invention shows high transparency (it is 90% or more of light permeability at 0.5cm thickness).

[0014]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained more concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0015] It dissolved in the dioctyl adipate 60 weight section as the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 20 weight section obtained by the [example 1] suspension-polymerization method, and a plasticizer, and the screw (truffe ROORO methane sulfonyl) imide lithium 20 weight section was dissolved in the tetrahydrofuran (THF) of the 100 weight sections as lithium salt. Subsequently, the obtained solution was applied on the glass substrate, it dried, and the transparence sheet-like object (91% of light permeability) in which rubber-like elasticity with a thickness of 1.0mm is shown was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this transparence sheet-like object was 2.5×10^2 . In addition, the weight ratio of each component was B:C=3:1 and was A:(B+C)=1:4.

[0016] It dissolved in the dibutyl phthalate 60 weight section as the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 25 weight section obtained by the [example 2] suspension-polymerization method, and a plasticizer, and the screw (trifluoromethane sulfonyl) imide lithium 30 weight section was dissolved in THF of the 100 weight sections as lithium salt. Subsequently, the obtained solution was applied

on the GARAU substrate, it dried, and the transparence sheet-like object (90% of light permeability) shown in rubber-like elasticity with a thickness of 1.0mm was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this transparence sheet-like object was 2.1×10^2 . In addition, it was $A:(B+C) = 5:18$ in $B:C=2:1$.

[0017] It dissolved in the tetra-n-octyl pyromellitate 60 weight section as the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 25 weight section obtained by the [example 3] suspension-polymerization method, and a plasticizer, and the lithium perchlorate 30 weight section was dissolved in THF of the 100 weight sections as lithium salt. Subsequently, the obtained solution was applied on the glass substrate, it dried, and the transparence sheet-like object (90% of light permeability) in which rubber-like elasticity with a thickness of 1.0mm is shown was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this transparence sheet-like object was 2.1×10^3 . In addition, it was $A:(B+C) = 5:18$ in $B:C=2:1$.

[0018] It dissolved in the dibutyl phthalate 60 weight section as the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 25 weight section obtained by the [example 4] suspension-polymerization method, and a plasticizer, and the lithium perchlorate 30 weight section was dissolved in THF of the 100 weight sections as lithium salt. Subsequently, the obtained solution was applied on the glass substrate, it dried, and the transparence sheet-like object (90% of light permeability) in which rubber-like elasticity with a thickness of 1.0mm is shown was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this transparence sheet-like object was 1.1×10^3 . In addition, it was $A:(B+C) = 5:18$ in $B:C=2:1$.

[0019] It dissolved in the dibutyl phthalate 30 weight section as the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 25 weight section obtained by the [example 5] suspension-polymerization method, and a plasticizer, and the screw (trifluoromethane sulfonyl) imide lithium 3 weight section was dissolved in THF of the 100 weight sections as lithium salt. Subsequently, the obtained solution was applied on the glass substrate, it dried, and the transparence sheet-like object (90% of light permeability) with a thickness of 1.0mm was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this transparence sheet-like object was 1.4×10^5 . In addition, it was $A:(B+C) = 20:11$ in $B:C=10:1$.

[0020] It dissolved in the dibutyl phthalate 30 weight section as the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 300 weight section obtained by the [example 6] suspension-polymerization method, and a plasticizer, and the screw (trifluoromethane sulfonyl) imide lithium 3 weight section was dissolved in THF of the 100 weight sections as lithium salt. Subsequently, the obtained solution was applied

on the glass substrate, it dried, and the transparence sheet-like object (90% of light permeability) with a thickness of 1.0mm was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this transparence sheet-like object was 1.1×10^8 . In addition, it was $A:(B+C) = 100:11$ in $B:C=10:1$.

[0021] After kneading the dibutyl phthalate 30 weight section and the carbon black 15 weight section as a plasticizer with the vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 50 weight section obtained by the [example 1 of comparison] suspension-polymerization method, the obtained resin constituent was compressed with the 50t hydraulic press, and the sheet of 1.0mm thickness was formed. The volume resistivity value (ohm-cm) of the obtained sheet was 2.1×10^4 . Since this sheet contained carbon black so much, it was what lacks in transparency.

[0022] It is based on a combination formula given in the example 1 of [example 2 of comparison] JP,60-179246,A, The vinyl-chloride-resin (polymerization degree = 1,000) 100 weight section obtained by the suspension-polymerization method, Ethylene, vinyl acetate and the copolymer 80 weight section, the epoxidized-soybean-oil 3 weight section, The octyl tin mercapto system stabilizer 3 weight section, the ester wax system lubricant 2 weight section, The white electric conduction powder (SnO₂ and TiO₂ system) 200 weight section, the thermoplastic polyester resin 100 weight section, The distributed solution was produced using the mixed solvent of the methyl ethyl ketone of the 280 weight sections, and the toluene of the 1120 weight sections to the Orange pigment 0.5 weight section, the titanium oxide 55 weight section, and the tin oxide powder 100 weight section. Subsequently, the obtained solution was applied on the glass substrate, it dried, and the nebula translucent film-like object with a thickness of 0.1mm was obtained. The volume resistivity value (ohm-cm) of this film-like object was 1.0×10^9 . These results are shown in a table 1.

[0023]

[A table 1]

	PVC(A) (重合度)	可塑剤(B) (種類)	リチウム塩(C) (種類)	B:C	A:(B+C)	シート厚 (mm)	可視光線透過率 (%)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例1	1,000	アジピン酸ジブチル	式(1)の化合物	3:1	1:4	1.0	91	2.5×10^3
実施例2	1,000	ジブチルアクリレート	式(1)の化合物	2:1	5:18	1.0	90	2.1×10^3
実施例3	1,000	テトラ- α -ブチルエポキシエーテル	過塩素酸リチウム	2:1	5:18	1.0	90	2.1×10^3
実施例4	1,000	ジブチルアクリレート	過塩素酸リチウム	2:1	5:18	1.0	90	1.1×10^3
実施例5	1,000	ジブチルアクリレート	式(1)の化合物	10:1	20:11	1.0	90	1.4×10^3
実施例6	1,000	ジブチルアクリレート	式(1)の化合物	10:1	100:11	1.0	90	1.1×10^3
比較例1	1,000	ジブチルアクリレート	α -セブチン酸	—	—	1.0	透明性劣悪	2.1×10^4
比較例2	1,000	エポキシ化大豆油	SnO_2 - TiO_2	—	—	0.1	白濁半透明	1.0×10^6

[0024]

[Effect of the Invention] The conductive resin constituent of this invention has the low possibility of the bad influence to work environment, natural environment, and an operating environment, and high conductivity is shown compared with the case where conductive metallic oxides, such as conventional tin oxide, are used. Furthermore, since the structure obtained from this invention has high transparency (90% or more (0.5cm thickness) of light permeability), it is effective also in the case where transparency is required and the uses, of which coloring by various kinds of pigments is required, such as an optical use. Also in the process of the conductive resin constituent of this invention, especially special equipment is not needed but it can produce simple. The conductive resin constituent of this invention is used for for example, an electromagnetic wave noise shield, a radioactive electrical-and-electric-equipment noise shield, conductive paste, the polyelectrolyte for cells, electric conduction gel, an antistatic sheet, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227743

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	K G Y		C 0 8 L 27/06	K G Y
C 0 8 K 5/10			C 0 8 K 5/10	
5/103			5/103	
5/43	K H S		5/43	K H S
H 0 1 B 1/20			H 0 1 B 1/20	A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-36366

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年9月1日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集第44巻8
号」に発表

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 渡辺 正義

神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

(72) 発明者 畠沢 剛信

京都府京都市南区上烏羽上調子町2-2

積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 透明な導電性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 透明かつ高い導電性を有する塩化ビニル樹脂
組成物を、作業安全性も考慮した上で提供すること。

【解決手段】 塩化ビニル樹脂、可塑剤及びリチウム塩
を含有することを特徴とする透明な導電性樹脂組成物。

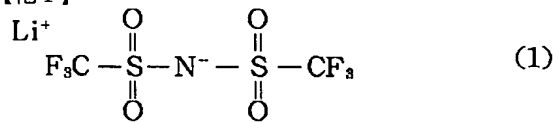
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化ビニル樹脂 (A)、可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) を含有することを特徴とする透明な導電性樹脂組成物。

【請求項 2】 塩化ビニル樹脂 (A) の重合度が 100 以上であり、かつ、可塑剤 (B) がフタル酸エステル類、脂肪族 2 塩基酸エステル類及びグリコールエステル類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の透明な導電性樹脂組成物。

【請求項 3】 リチウム塩 (C) が下式 (1) で示される化合物である請求項 1 または 2 記載の透明な導電性樹脂組成物。

【化 1】



【請求項 4】 可塑剤 (B) とリチウム塩 (C) との重量比 (B : C) が 9 : 1 ~ 2 : 3 であり、かつ、塩化ビニル樹脂 (A) と可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) の合計量との重量比 [A : (B + C)] が 1 : 5 ~ 9 : 1 である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の透明な導電性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明な導電性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、電磁波ノイズシールド、放射性電気ノイズシールド、導電ペースト、電池用高分子電解質、導電ゲル、帯電防止シート等に用いられ透明な導電性樹脂組成物に関する。本発明の透明な導電性樹脂組成物は、特に、透明性を必要とする透明導電膜や視認性を要求されるクリーンブースのカーテンなどの用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】 一般に、塩化ビニル樹脂フィルムやシートは、帯電しやすいため、例えば、クリーンルームのカーテン等として使用した場合、帯電してゴミやほこりが付着しやすい。また、塩化ビニル樹脂フィルムやシートにより IC 製品を包装した場合には、帯電によって IC が破壊される等の問題があった。従来、無可塑塩化ビニル樹脂フィルムあるいは低分子可塑剤を 10 重量%以上配合した可塑化塩化ビニル樹脂フィルムに、カーボンブラックなどの導電性材料を含む導電性塗料を塗布することにより、帯電防止性を付与することが提案されている (特開昭 54-29378 号公報、特開昭 54-47763 号公報)。しかし、無可塑塩化ビニル樹脂フィルムは、硬質であるため、用途が限定され、例えば、クリーンルームのカーテン等には使用することができない。また、可塑化塩化ビニル樹脂フィルムは、低分子可塑剤を多量に配合しているため、十分な帯電防止効果を得るこ

とができない。そこで、十分な帯電防止効果を得るために、導電性材料を多量に含有する導電性塗料を塗布すると、フィルムの透明性が損なわれ、所望の着色フィルムとすることもできない。

【0003】 このような欠点を克服するために、特開昭 60-179246 号公報には、可塑剤を配合した軟質塩化ビニル樹脂フィルムまたはシートの少なくとも一面に、樹脂バインダー 100 重量部と白色または灰白色の導電性粉末 70 ~ 350 重量部よりなる帯電防止塗料層を積層した帯電防止フィルムまたはシートが提案されている。該公報の実施例には、導電性粉末として、例えば、粒径 0.2 μm 以下の導電性酸化錫粉末などを用いた例が示されている。しかしながら、該公報に記載の発明は、①酸化錫を主成分とする金属酸化物微粉末を使用するので、非常に高価であること、②記述された性能を確保し得る量の酸化錫微粉末を樹脂バインダーに分散混入すると、透明性を著しく損ねてしまうため、それ自身のみを構成材料として透明な支持体を形成することができないこと、③透明性のある導電体を得るために、透明な支持体の表面に対して帯電防止塗料のごく薄層をコーティングした複合体としているが、導電層が表層部のみに形成されているため、厚み方向については導電性が得られないこと、④所望の導電性を得るには、分散を十分に行う必要があるが、分散作業時に周囲を金属酸化物微粉末で汚染してしまう恐れがあること、したがって、粉体吸引に伴う人体への害などを考慮すると、その取り扱いや作業工程において設備上多大な労力と費用を費やすことになること等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、透明かつ高い導電性を有する塩化ビニル樹脂組成物を、作業安全性も考慮した上で提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、塩化ビニル樹脂、可塑剤及びリチウム塩を含む樹脂組成物により前記目的を達成できることを見いだした。本発明の導電性樹脂組成物は、高い透明性と導電性を示し、しかも作業環境等への悪影響の可能性が低い。また、本発明の導電性樹脂組成物は、フィルムその他の所望の構造体に容易に成形することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、塩化ビニル樹脂 (A)、可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) を含有することを特徴とする透明な導電性樹脂組成物が提供される。また、本発明によれば、下記の好ましい実施態様が提供される。

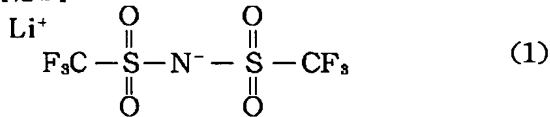
1. 塩化ビニル樹脂 (A) の重合度が 100 以上であり、かつ、可塑剤 (B) がフタル酸エステル類、脂肪族 2 塩基酸エステル類及びグリコールエステル類からなる

群より選ばれる少なくとも1種である前記の透明な導電性樹脂組成物。

2. リチウム塩 (C) が下式 (1) で示される化合物である前記の透明な導電性樹脂組成物。

【0006】

【化2】



3. 可塑剤 (B) とリチウム塩 (C) との重量比

(B : C) が 9 : 1 ~ 2 : 3 であり、かつ、塩化ビニル樹脂 (A) と可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) の合計量との重量比 [A : (B + C)] が 1 : 5 ~ 9 : 1 である前記の透明な導電性樹脂組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】

塩化ビニル樹脂

本発明で使用する塩化ビニル樹脂としては、一般に塩化ビニル系樹脂として使用されている単独重合体または共重合体を挙げることができる。共重合体としては、例えば、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、ビニルエーテル、エチレングリコール等と塩化ビニル単量体との共重合体が挙げられる。塩化ビニル樹脂は、導電性樹脂組成物を各種構造体に成形した場合に強度を維持する上で、重合度が100以上であることが好ましい。例えば、フィルムとしての柔軟性を要求される場合には、使用する塩化ビニル樹脂の重合度は、100以上、100, 000以下が好ましい。用途にもよるが重合度が100, 000を越えると、フィルムとした場合に柔軟性が不足する。導電性樹脂組成物を塗膜用組成物など特に強度を要求しない用途に用いる場合には、塩化ビニル樹脂の重合度が100未満であってもよい。

【0008】可塑剤

本発明で使用する可塑剤としては、一般に塩化ビニル樹脂の分野で汎用されているものを用いることができる。具体例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジドデシルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジ-n-ブチル等の脂肪族二塩基酸エステル類；ペンタエリスリトールエステル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジ(エチレングリコールモノエチルエーテル)フタレート、ジ(エチレングリコールモノブチルエーテル)フタレート、ジ(エチレングリコールモノペンチルエーテル)フタレート等のグリコールエステル類；リン酸エステル類；エポキシ化油；クエン酸エステル類；ポリエステル系可塑剤などを挙げることができる。これらの可塑剤の中でも、チリウム塩との相溶性を

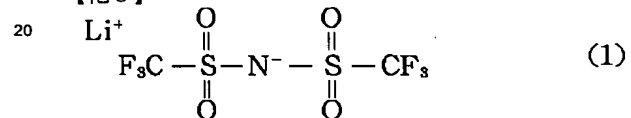
考慮すると、フタル酸エステル類、脂肪族二塩基酸エステル類及びグリコールエステル類が好ましい。フタル酸エステル類等のカルボキシル基を有する可塑剤は、リチウムイオンと良好な親和性を示すため、特に好ましい。

【0009】リチウム塩

本発明では、高いイオン解離度を示すリチウム塩であればいずれも使用することができる。このようなリチウム塩としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、酢酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム等が挙げられる。リチウム塩のイオン解離度が高いほど電荷の担い手が多くなり、良好な導電性を得ることができる。これらのリチウム塩の中でも、式(1)で示されるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムが好ましい。

【0010】

【化3】



【0011】導電性樹脂組成物

塩化ビニル樹脂 (A)、可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) の配合割合は、以下の重量比となるように選択することが好ましい。可塑剤 (B) とリチウム塩 (C) との重量比 (B : C) は、9 : 1 ~ 2 : 3 とすることが好ましい。また、塩化ビニル樹脂 (A) と可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) の合計量との重量比 [A : (B + C)] は、1 : 5 ~ 9 : 1 とすることが好ましい。可塑剤 (B) とリチウム塩 (C) との重量比 (B : C) は、導電性の程度を決める因子であり、この重量比を越える比率でリチウム塩を用いても、導電性付与効果が飽和する。リチウム塩の比率がこの重量比未満であると、十分な導電性を得ることが困難となる。B : C の重量比を 9 : 1 ~ 2 : 3 の範囲内に調整することにより、導電率が好ましくは $1.0 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の良好な導電性を得ることができる。

【0012】塩化ビニル樹脂 (A) と可塑剤 (B) 及びリチウム塩 (C) の合計量との重量比 [A : (B + C)] は、導電性樹脂組成物を構造体とした場合の機械的特性と導電性とのバランスを主に決定する因子である。塩化ビニル樹脂の比率がこの重量比未満であると、フィルム等の構造体として機械強度を維持することが困難になる。ただし、導電性樹脂組成物を他の支持体に塗布して、塗膜として使用する場合はこの限りでなく、例えば、A : (B + C) = 1 : 10 程度まで塩化ビニル樹脂の比率を下げる可以降低。一方、塩化ビニル樹脂

の比率が前記重量比を越えると、良好な導電性を得ることが困難になる。

【0013】本発明の導電性樹脂組成物は、各成分を常法により混合し、熔融混練することにより得ることができる。本発明の導電性樹脂組成物を成形用途に用いる場合には、塩化ビニル樹脂を混練する際、可塑剤を用いる代わりに、リチウム塩を溶解した可塑剤を用いればよく、後は通常的手段にて成形すればよい。また、塗布用途には、基材となる支持体を破壊しない溶剤を用いて、塩化ビニル樹脂、可塑剤及びリチウム塩の溶液を作成し、これを所望の形態に塗布し乾燥すればよい。本発明の導電性樹脂組成物には、必要に応じて、顔料、染料、安定剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を配合することができる。本発明の導電性樹脂組成物は、導電性の金属酸化物粉末を用いた場合と比較して、作業環境等への悪影響の可能性が低く、しかも高い導電性を示す。さらに、本発明より得られた構造体は、高い透明性（0.5 cm厚で可視光透過率90%以上）を示す。

【0014】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0015】【実施例1】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）20重量部と、可塑剤としてアジピン酸ジオクチル60重量部、及びリチウム塩としてビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミドリチウム20重量部を100重量部のテトラヒドロフラン（THF）に溶解した。次いで、得られた溶液をガラス基板上に塗布、乾燥して、厚さ1.0mmのゴム状弾性を示す透明シート状物（可視光透過率91%）を得た。この透明シート状物の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 2.5×10^2 であった。なお、各成分の重量比は、B：C＝3：1で、A：（B＋C）＝1：4であった。

【0016】【実施例2】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）25重量部と、可塑剤としてジブチルフタレート60重量部、及びリチウム塩としてビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミドリチウム30重量部を100重量部のTHFに溶解した。次いで、得られた溶液をガラス基板上に塗布、乾燥し、厚さ1.0mmのゴム状弾性に示す透明シート状物（可視光透過率90%）を得た。この透明シート状物の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 2.1×10^2 であった。なお、B：C＝2：1で、A：（B＋C）＝5：18であった。

【0017】【実施例3】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）25重量部と、可塑剤としてテトラ－n－オクチルピロメリテート60重量部、及びリチウム塩として過塩素酸リチウム30重量部を100重量部のTHFに溶解した。次いで、得られ

た溶液をガラス基板上に塗布、乾燥して、厚さ1.0mmのゴム状弾性を示す透明シート状物（可視光透過率90%）を得た。この透明シート状物の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 2.1×10^3 であった。なお、B：C＝2：1で、A：（B＋C）＝5：18であった。

【0018】【実施例4】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）25重量部と、可塑剤としてジブチルフタレート60重量部、及びリチウム塩として過塩素酸リチウム30重量部を100重量部のTHFに溶解した。次いで、得られた溶液をガラス基板上に塗布、乾燥し、厚さ1.0mmのゴム状弾性を示す透明シート状物（可視光透過率90%）を得た。この透明シート状物の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 1.1×10^3 であった。なお、B：C＝2：1で、A：（B＋C）＝5：18であった。

【0019】【実施例5】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）25重量部と、可塑剤としてジブチルフタレート30重量部、及びリチウム塩としてビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミドリチウム3重量部を100重量部のTHFに溶解した。次いで、得られた溶液をガラス基板上に塗布、乾燥し、厚さ1.0mmの透明シート状物（可視光透過率90%）を得た。この透明シート状物の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 1.4×10^5 であった。なお、B：C＝10：1で、A：（B＋C）＝20：11であった。

【0020】【実施例6】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）300重量部と、可塑剤としてジブチルフタレート30重量部、及びリチウム塩としてビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミドリチウム3重量部を100重量部のTHFに溶解した。次いで、得られた溶液をガラス基板上に塗布、乾燥し、厚さ1.0mmの透明シート状物（可視光透過率90%）を得た。この透明シート状物の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 1.1×10^8 であった。なお、B：C＝10：1で、A：（B＋C）＝100：11であった。

【0021】【比較例1】懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）50重量部と、可塑剤としてジブチルフタレート30重量部、及びカーボンブラック15重量部を混練した後、得られた樹脂組成物を50トンの油圧プレスにて圧縮して、1.0mm厚のシートを形成した。得られたシートの体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、 2.1×10^4 であった。このシートは、カーボンブラックを多量に含有するため、透明性に欠けるものであった。

【0022】【比較例2】特開昭60-179246号公報の実施例1に記載の配合処方に準拠して、懸濁重合法により得られた塩化ビニル樹脂（重合度＝1，000）100重量部、エチレン・酢酸ビニル・共重合体8

10

20

30

40

50

0重量部、エポキシ化大豆油3重量部、オクチル錫メルカプト系安定剤3重量部、エステルワックス系滑剤2重量部、白色導電粉末($\text{SnO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 系)200重量部、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、オレンジ顔料0.5重量部、酸化チタン55重量部、及び酸化錫粉末100重量部に対し、280重量部のメチルエチルケトンと1120重量部のトルエンとの混合溶媒を用い

て分散溶液を作製した。次いで、得られた溶液をガラス基板上に塗布、乾燥し、厚さ0.1mmの白濁半透明フィルム状物を得た。このフィルム状物の体積固有抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)は、 1.0×10^9 であった。これらの結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	PVC(A) (重合度)	可塑剤(B) (種類)	リチウム塩(C) (種類)	B:C	A:(B+C)	シート厚 (mm)	可視光線透過率 (%)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例1	1,000	アクリル酸ブチル	式(1)の化合物	9:1	1:4	1.0	91	2.5×10^9
実施例2	1,000	アクリル酸ブチル	式(1)の化合物	2:1	5:18	1.0	90	2.1×10^9
実施例3	1,000	アクリル酸ブチル	過塩素酸リチウム	2:1	5:18	1.0	90	2.1×10^9
実施例4	1,000	アクリル酸ブチル	過塩素酸リチウム	2:1	5:18	1.0	90	1.1×10^9
実施例5	1,000	アクリル酸ブチル	式(1)の化合物	10:1	20:11	1.0	90	1.4×10^9
実施例6	1,000	アクリル酸ブチル	式(1)の化合物	10:1	100:11	1.0	90	1.1×10^9
比較例1	1,000	アクリル酸ブチル	カーボンブラック	—	—	1.0	透明性劣悪	2.1×10^9
比較例2	1,000	エポキシ化大豆油	$\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$	—	—	0.1	白濁半透明	1.0×10^9

【0024】

【発明の効果】本発明の導電性の樹脂組成物は、作業環境・自然環境・使用環境への悪影響の可能性が低く、従来の酸化錫など導電性の金属酸化物を用いた場合に比べ高い導電性を示す。さらに、本発明より得られた構造体は、高い透明性(可視光透過率90%以上(0.5cm厚))を有しているため、光学用途など、透明性を要求

される場合や、各種の顔料による着色を要求される用途においても有効である。本発明の導電性樹脂組成物の製法においても、特別な設備を特に必要とせず、簡便に作製することができる。本発明の導電性樹脂組成物は、例えば、電磁波ノイズシールド、放射性電気ノイズシールド、導電ペースト、電池用高分子電解質、導電ゲル、帯電防止シート等に用いられる。